

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

553968

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/094090 A1(51)国際特許分類⁷:

B22F 9/04

(ODAKA, Tomoori) [JP/JP]; 〒5670035 大阪府茨木市見付山1-10-16 Osaka (JP). 金子 裕治 (KANEKO, Yuji) [JP/JP]; 〒6110002 京都府宇治市木幡御蔵山39-207 Kyoto (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/005731

(74)代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒5400038 大阪府大阪市中央区内淡路町一丁目3番6号片岡ビル2階奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

(22)国際出願日: 2004年4月21日 (21.04.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-117134 2003年4月22日 (22.04.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 NEOMAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番19号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小高 智穂

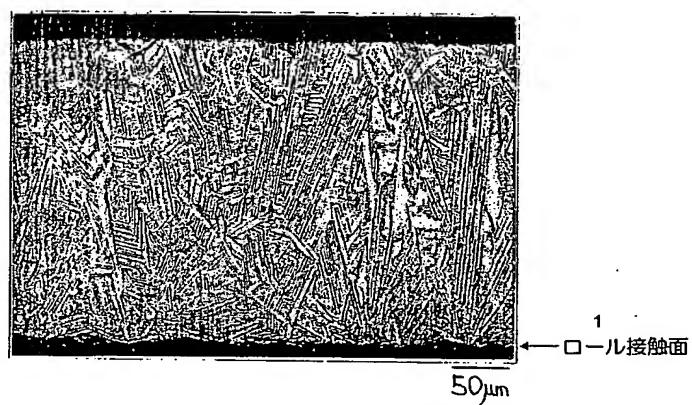
(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

(続葉有)

(54)Title: METHOD FOR PRODUCING RARE EARTH BASED ALLOY POWDER AND METHOD FOR PRODUCING RARE EARTH BASED SINTERED MAGNET

(54)発明の名称: 希土類合金粉末の製造方法および希土類焼結磁石の製造方法



BEST AVAILABLE COPY

1...FACE CONTACTING WITH ROLL

WO 2004/094090 A1

(57) Abstract: A method for producing a rare earth based alloy powder for use in producing a rare earth sintered magnet having a primary phase of a composition represented by $R_2T_{14}A$ [wherein R represents a rare earth element including Y, T represents Fe or a mixture of Fe with at least one transition metal except Fe, and A represents boron or a mixture of boron and carbon], which comprises providing a first rapidly solidified rare earth alloy having a columnar structure having an average dendrite width in a specific range through a process comprising the rapid solidification from a molten alloy, providing a secondary rapidly solidified rare earth alloy having an average dendrite width smaller than that of the first rapidly solidified rare earth alloy, and pulverizing the respective rare earth alloys and mixing the resultant powders, to produce the objective mixed powder. The pulverization of alloys having different dendrite widths provides powders having different particle sizes dependent on respective dendrite widths and the mixing thereof produces a powder having a broad particle size distribution, which results in the production of a powder exhibiting improved packing characteristics.

(続葉有)



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明は、 $R_2T_{14}A$ (R は Y を含む希土類元素、 T は Fe 又は Fe と Fe 以外の遷移金属元素の少なくとも 1 種との混合物、 A はボロン又はボロンと炭素との混合物) で表される組成の主相を有する希土類焼結磁石の製造に用いられる希土類合金粉末の製造方法である。

溶湯からの急冷法により平均デンドライト幅が特定の範囲内にある柱状組織を有する第 1 希土類急冷合金を用意し、平均デンドライト幅が第 1 希土類急冷合金よりも小さい柱状組織を有する第 2 希土類急冷合金を用意し、それぞれの合金を粉碎して混合することにより、粉末混合物を作成する。

デンドライト幅の異なる希土類合金を粉碎すると、デンドライト幅に対応した粒度の異なる粉末が得られ、粒度分布が広い粉末となるので、粉末の充填性が改善される。

明細書

希土類合金粉末の製造方法および希土類焼結磁石の製造方法

5 技術分野

本発明は、希土類焼結磁石、特にR-F e-B系焼結磁石の製造方法および希土類焼結磁石の製造に用いられる希土類合金粉末の製造方法に関する。

10 背景技術

希土類合金の焼結磁石（永久磁石）は、一般に、希土類合金の粉末をプレス成形し、得られた粉末の成形体を焼結し、必要に応じて時効処理することによって製造される。現在、希土類・コバルト系（典型的にはサマリウム・コバルト系）磁石と、希土類・鉄・ボロン系（典型的にはネオジム・鉄・ボロン系）磁石の二種類が各分野で広く用いられている。なかでも、希土類・鉄・ボロン系磁石（以下、「R-F e-B系磁石」と称する。RはYを含む希土類元素、F eは鉄、Bはボロンである。）は、種々の磁石の中で最も高い最大磁気エネルギー積を示し、価格も比較的安いため、各種電子機器へ積極的に採用されている。

R-F e-B系焼結磁石は、主に $R_2Fe_{14}B$ の正方晶化合物からなる主相（「 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶層」ということもある。）、Nd等からなるRリッチ相、およびBリッチ相から構成されている。なお、F eの一部がCoやNiなどの遷移金属と置換されてもよく、

5

B の一部が C で置換されてもよい。本発明が好適に適用される R – F e – B 系焼結磁石は、例えば、米国特許第 4, 770, 723 号明細書および米国特許第 4, 792, 368 号明細書に記載されている。米国特許第 4, 770, 723 号明細書および米国特許第 4, 792, 368 号明細書の開示内容の全てを本明細書に援用する。

10

このような磁石となる R – F e – B 系合金を作製するために、従来は、インゴット铸造法が用いられてきた。一般的なインゴット铸造法によると、出発原料である希土類金属、電解鉄およびフェロボロン合金を高周波溶解し、得られた溶湯を铸型内で比較的ゆっくりと冷却することによって固体合金（合金インゴット）が作製される。また、 Ca 還元法（あるいは還元拡散法ともいわれる。）によって固体合金を得る方法も知られている。

15

近年、合金の溶湯を单ロール、双ロール、回転ディスク、または回転円筒铸型の内面などと接触させることによって、比較的速く冷却し、合金溶湯から、インゴットよりも薄い凝固合金を作製するストリップキャスト法や遠心铸造法に代表される急冷法（「液体急冷法」といわれることもある。）が注目されている。

20

本明細書においては、急冷法によって得られた固体合金を「急冷合金（または急冷凝固合金）」と呼び、従来のインゴット铸造法や Ca 還元法によって得られる固体合金と区別することにする。急冷合金は、典型的には、フレークまたはリボン（薄帯）の形態を有している。

急冷合金は、従来のインゴット铸造法（金型铸造法）によって作製された固体合金（インゴット合金）に比較して相対的に短い時間

5

(冷却速度： $10^2\text{ }^\circ\text{C/sec}$ 以上 $2 \times 10^4\text{ }^\circ\text{C/sec}$ 以下)で冷却されているため、組織が微細化され、結晶粒径が小さいという特徴を有している。また、粒界の面積が広く、Rリッチ相は粒界内に広く広がっているため、Rリッチ相の分散性にも優れるという利点がある。これらの特徴が故に、急冷合金を用いることによって、優れた磁気特性を有する磁石を製造することができる。

10

プレス成形に供される合金粉末は、これらの急冷合金を、例えば水素化粉碎法および／または種々の機械的粉碎法（例えば、ボールミルやアトライターが用いられる）で粉碎し、得られた粗粉末（例えば、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ）を例えばジェットミルを用いた乾式粉碎法で微粉碎することによって得られる。プレス成形に供せられる合金粉末の平均粒径は、磁気特性の観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましく、 $1\text{. }5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることがさらに好ましい。なお、粉末の「平均粒径」は、特にことわらない限り、ここでは、F S S S 粒径を指すことにする。

15

このようにして得られる急冷合金の粉末は、典型的には一軸プレス工程によって成形体に加工される。急冷合金の粉末は、その製造方法のために粒度分布が狭く、充填性が悪く、所望の充填密度まで粉末をキャビティに充填することができない、という問題がある。

20

そこで、急冷合金の粉末の充填性を改善するために種々の対策が検討されている。例えば、特開2000-219942号公報には、ロール急冷法を用いて、粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のチル晶を体積分率で $1 \sim 30\%$ 含む急冷合金を作製し、これを粉碎することによって得ら

れた急冷合金の粉末を用いると、従来よりも充填率が向上し、焼結温度を低下できると記載されている。

なお、「チル晶」とは、R - Fe - B系希土類合金の溶湯が急冷装置の冷却ロールなどの冷却部材の表面と接触し、凝固を開始する初期の段階でロール表面近傍に形成される結晶相であり、冷却凝固過程の初期段階以降に形成される柱状組織（デンドライト状組織）に比べて、相対的に等方的（等軸的）かつ微細な構造を有している。すなわち、チル晶はロール表面で急速に冷却凝固することによって生成される。

10

発明の開示

しかしながら、チル晶は磁気的に等方的な微細構造を有しているので、急冷合金の粉末が多くのチル晶を含むと、最終的に得られる焼結磁石の磁気特性が低下するという問題がある。

15 本発明は、上記の諸点に鑑みてなされたものであり、本発明の主な目的は、チル晶を実質的に含まず、且つ、従来よりも充填性が優れた希土類急冷合金の粉末を製造する方法およびそのような粉末を用いた希土類焼結磁石の製造方法を提供することにある。

本発明の希土類合金粉末の製造方法は、 $R_2T_{14}A$ （Rは、Yを含む希土類元素、Tは、Fe、またはFeとFe以外の遷移金属元素の少なくとも1種との混合物、Aはボロンまたはボロンと炭素との混合物）で表される組成の主相を有する希土類焼結磁石の製造に用いられる希土類合金粉末の製造方法であって、第1の組成を有する第1希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金で

あって、平均デンドライト幅が第1の範囲内にある柱状組織を有する第1希土類急冷合金を用意する工程と、第2の組成を有する第2希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金であって、平均デンドライト幅が前記第1希土類急冷合金よりも小さな第2の範囲内にある柱状組織を有する第2希土類急冷合金を用意する工程と、前記第1希土類急冷合金を粉碎することによって第1希土類合金粉末を作製する工程と、前記第2希土類急冷合金を粉碎することによって第2希土類合金粉末を作製する工程と、前記第1希土類合金粉末と前記第2希土類合金粉末とを含む、粉末混合物を作製する工程とを包含することを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

ある実施形態において、前記第1の範囲は前記第1希土類合金粉末の平均粒径以上であり、前記第2の範囲は前記第2希土類合金粉末の平均粒径未満である。

前記第1の範囲は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、前記第2の範囲は $1\text{. }5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{. }5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

ある実施形態の希土類合金粉末の製造方法は、前記第1希土類急冷合金を粗粉碎することによって第1希土類合金粗粉末を得る工程と、前記第2希土類急冷合金を粗粉碎することによって第2希土類合金粗粉末を得る工程と、前記第1および第2希土類急冷合金粗粉末を混合し混合粗粉末を得る工程と、前記混合粉末を微粉碎することによって、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある前記粉末混合物を得る工程とを包含する。

ある実施形態の希土類合金粉末の製造方法は、前記第1希土類急冷合金から平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある第1希土類粉末を作製する工程と、前記第2希土類急冷合金から平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある第2希土類粉末を作製する工程と、前記第1希土類粉末と前記第2希土類粉末とを混合することによって前記粉末混合物を得る工程とを包含する。

前記混合粉末に含まれる前記第1希土類急冷合金と前記第2希土類合金粉末との体積比率は、95:5~60:40の範囲内にあることが好ましい。 $80:20 \sim 70:30$ の範囲内にあることがさらに好ましい。

ある実施形態において、前記第2希土類急冷合金はストリップキャスト法によって作製される。

ある実施形態において、前記第1希土類急冷合金はストリップキャスト法によって作製される。

ある実施形態において、前記第1希土類急冷合金は遠心铸造法によって作製される。

ある実施形態において、前記第1希土類急冷合金は、30質量%以上32質量%以下のRを含む。また、ある実施形態において、前記第2希土類急冷合金は、33.5質量%以上35質量%以下のRを含む。

本発明の希土類焼結磁石の製造方法は、 $R_2T_{14}A$ （Rは、Yを含む希土類元素、Tは、Fe、またはFeとFe以外の遷移金属元素の少なくとも1種との混合物、Aはボロンまたはボロンと炭素との混合物）で表される組成の主相を有する希土類焼結磁石の製造方

5

法であって、上記のいずれかの製造方法によって製造された希土類合金粉末を用意する工程と、前記希土類合金粉末を含む粉末材料をプレス成形することによって成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する工程とを包含することを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

図面の簡単な説明

図 1 は、チル晶を実質的に含まない急冷合金の断面顕微鏡写真である。

10

図 2 は、チル晶を含む組織を有する急冷合金の断面顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

15

以下、図面を参照しながら、本発明による R - F e - B 系希土類焼結磁石の製造方法の実施形態を説明する。

本願明細書においては、R - F e - B 系焼結磁石の主相の組成を $R_2T_{14}A$ という組成式で表すこととする。この主相は $R_2T_{14}A$ 型 ($Nd_2Fe_{14}B$ 型) 結晶構造 (正方晶) を有する。

20

ここで、R は希土類元素 (Y を含む) 、T は、F e、または F e と F e 以外の遷移金属元素の少なくとも 1 種との混合物、A はボロンまたはボロンと炭素との混合物である。なお、希土類元素 R は、Nd および Pr の少なくとも 1 種の軽希土類元素を含むことが好ましく、また、保磁力の観点からは、D y、H o および T b の内から選ばれる少なくとも 1 種の重希土類元素を含むことが好ましい。軽

5

希土類元素は、希土類元素Rの全体50原子%以上を占めることが好ましい。また、Fe以外の遷移金属元素は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niなどであり、Tは、その全部がFe、あるいはFeの一部がNiおよびCoの少なくとも一方で置換されたものが好ましい。

10

焼結磁石の全体の組成としては、Rを25質量%～40質量%、Aを0.6質量%～1.6質量%、残部がTおよび微量添加元素（ならびに不可避不純物）を含むことが、磁気特性の観点から好ましい。なお、微量添加元素は、Al、Cu、Ga、Cr、Mo、V、NbおよびMnの少なくとも1種であることが好ましく、添加量は微量添加物の合計が全体の1質量%以下であることが好ましい。

本発明は、急冷合金の粉末の充填性と急冷合金の組織との関係について検討した結果得られた以下に説明する新たな知見に基づいてなされたものである。

15

上述した所望の組成の希土類合金原料の溶湯を準備し、それを急冷することによって、急冷合金を作製すると、その組成および／または急冷条件によって、種々の組織を有する急冷合金が得られる。

20

例えば、ストリップキャスト法（例えば、米国特許第5,666,635号明細書を参照、米国特許第5,666,635号明細書の開示内容の全てを本明細書に援用する。）を用いて急冷合金を作製する場合、冷却ロールの周速度が比較的速いと、図2に示すようなチル晶を含む組織が形成される。図2に示した急冷合金の断面顕微鏡写真は、約10体積%のチル晶が形成されている。

これに対し、ロールの周速度が比較的遅いと、図1に示すように、チル晶を含まない実質的にデンドライト組織（柱状組織あるいは柱状結晶）のみからなる組織が形成される。また、実質的にデンドライト組織だけを含む組織であっても、ロールの周速度がより遅いものほどデンドライトの幅が広くなる。

このような急冷合金における組織の違いは、合金の組成にも依存して変わる。例えば、同じ急冷条件（例えば冷却ロールの周速度）で比較すると、Rの含有量が多い程デンドライトの幅が小さくなる傾向が認められた。

このように、組織が異なる急冷合金を作製し、それぞれ、所定の条件で、粉碎工程から、プレス成形工程、焼結工程を経て、焼結磁石を作製し、得られた焼結磁石の磁気特性を評価するとともに、プレス成形に供した合金粉末の充填性などを評価した結果、デンドライト幅が異なる急冷合金から作製した合金粉末を混合して用いると、合金粉末の充填性が改善され、その結果、焼結磁石の磁気特性が改善されることがわかった。この理由は、デンドライト幅が異なる急冷合金を粉碎すると、それぞれのデンドライト幅に対応した粒度分布を有する粉末が得られ、その結果、混合粉末の粒度分布が相対的に広がるためであると考えられる。また、デンドライト幅が異なる急冷合金から得られた粉末粒子のアスペクト比が互いに異なることも影響していると考えられる。例えば、混合粉末の一方の急冷合金の平均デンドライト幅が平均粒径以上であり、他方の急冷合金の平均デンドライト幅が平均粒径未満であるという関係を満足するよう

に、それぞれの急冷合金のデンドライト幅を制御することによって、アスペクト比が異なる粒子からなる粉末が得られる。

なお、この急冷合金の組織を特徴付けるデンドライト幅として、その平均値（平均デンドライト幅）を用いる。また、平均デンドライト幅は、断面顕微鏡観察において、一定幅（例えば $20\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ）内に存在するデンドライトの本数を数え、平均値を算出することによって求めた（「線分法」と呼ばれることがある。）。なお、試料数は5個以上とした。

本発明による希土類合金粉末の製造方法は、(a) 第1の組成を有する第1希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金であって、平均デンドライト幅が第1の範囲内にある柱状組織を有する第1希土類急冷合金を用意する工程と、(b) 第2の組成を有する第2希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金であって、平均デンドライト幅が第1希土類急冷合金よりも小さく、且つ第2の範囲内にある柱状組織を有する第2希土類急冷合金を用意する工程と、(c) 第1希土類急冷合金を粉碎することによって第1希土類合金粉末を作製する工程と、(d) 第2希土類急冷合金を粉碎することによって第2希土類合金粉末を作製する工程と、(e) 第1希土類合金粉末と第2希土類合金粉末とを含む、粉末混合物を作製する工程とを包含する。

第1の範囲は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、第2の範囲は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。第1希土類合金粉末の平均デンドライト幅が $6\text{ }\mu\text{m}$ を超えると保磁力が低下するという不具合が発生することがあり、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満である

5

と充填性が低下するという不具合が発生することがある。また、第2希土類合金粉末の平均デンドライト幅が $2.5\mu m$ を超えると充填性および／または焼結性が低下するという不具合が発生することがあり、 $1.5\mu m$ 未満であると均一な組織を形成することが難しいという不具合が発生することがある。

10

なお、第1希土類合金粉末の平均デンドライト幅を平均粒径以上に設定し、第2希土類合金粉末の平均デンドライト幅を平均粒径未満に設定することが好ましい。このように設定すると、第1希土類合金粉末の粒子のアスペクト比と第2希土類合金粉末の粒子のアスペクト比が互いに異なる結果、混合粉末の充填性が改善されると考えられる。特に、第1希土類合金粉末の平均粒径と第2希土類合金粉末の平均粒径とを略等しくした場合に効果的である。

15

混合粉末に含まれる第1希土類急冷合金と第2希土類合金粉末との体積比率は、 $95:5 \sim 60:40$ の範囲内にあることが好ましく、 $80:20 \sim 70:30$ の範囲内にあることがさらに好ましい。混合比率が上記の範囲を外れると充填性の改善効果が十分に得られないことがある。第1希土類合金粉末および第2希土類合金粉末に加えて、平均デンドライト幅が異なる第3希土類合金粉末を混合しても良い。

20

平均デンドライト幅の異なる急冷合金は、例えば、急冷速度を変えることによって作製することができる。ストリップキャスト法を用いる場合、例えば、冷却ロールの周速度を変えることによって急冷速度を調節することができる。ストリップキャスト法は量産性に優れるという利点を有している。また、デンドライト幅が比較的大

きな急冷合金は、急冷速度が比較的遅い遠心鋳造法によって製造することもできる。

平均デンドライト幅の異なる急冷合金は、合金原料の組成を変えることによって作製することもできる。もちろん、合金原料の組成と急冷速度との両方を調節してもよい。例えば、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を作製する場合には、第1希土類急冷合金は30質量%以上32質量%以下のRを含むことが好ましく、第2希土類急冷合金は33.5質量%以上35質量%以下のRを含むことが好ましい。第1希土類合金および第2希土類合金の組成が上記範囲から外れると、所望のデンドライト幅の急冷合金を得ることが困難になる。

平均デンドライト幅が異なる急冷合金から得られた第1希土類合金粉末と第2希土類合金粉末との混合粉を得るための混合工程は適当な段階で行えばよい。急冷合金は、典型的にはフレーク状であり、成形工程に供する合金粉末を得るまでに、2段階の粉碎工程（粗粉碎工程および微粉碎工程）を経る。このプロセスにおいて、急冷合金フレークの段階、急冷合金フレークを粗粉碎することによって粗粉末の段階、または粗粉末を微粉碎することによって得られた微粉末（上記第1希土類合金粉末および第2希土類合金粉末に対応）の段階のいずれの段階で混合してもよい。

なお、合金原料の酸化を抑制するために、微粉末よりも合金フレークまたは粗粉末の段階で混合することが好ましく、混合工程と粉碎工程とを同時に実行することもできる。勿論、配合比率を決定す

る前に、それぞれの希土類合金原料（合金フレーク、粗粉末または粉末）の組成分析を行うことが好ましい。

最終的にプレス成形に供される合金粉末の平均粒径は、約 $1 \mu m$ ~ 約 $10 \mu m$ の範囲内にあることが好ましく、 $1.5 \mu m$ ~ $7 \mu m$ の範囲内にあることが更に好ましい。急冷合金粉末の表面には、必要に応じて、酸化の抑制および／または流動性やプレス成形性を改善するために潤滑剤を付与してもよい。潤滑剤の付与は、急冷合金の粗粉末を微粉碎する工程で実行することが好ましい。潤滑剤としては、脂肪酸エステルを主成分とする液体潤滑剤を好適に用いることができる。

上述のようにして得られた混合粉末を用いて、公知の成形方法によって成形体を作製し、公知の方法で焼結磁石を作製することができる。

急冷合金粉末（混合粉末）のプレス成形（例えば一軸プレス成形）は、例えば、電動プレスを用い、約 $1.5 T$ の磁界中で配向させつつ、 1.5 ton/cm^2 (150 MPa) の圧力で行なわれる。ここで、急冷合金粉末をプレス装置のキャビティに充填する際に、本発明の実施形態による急冷合金粉末は充填性に優れるので、従来よりも充填密度を向上することができる。従って、比較的低い温度でも所定の密度の焼結体を得ることができる。すなわち、焼結過程において結晶粒が過大に成長することを抑制できる結果、従来よりも保磁力の高い焼結磁石を得ることができる。

得られた成形体を、例えば約 $1000^\circ C$ 以上約 $1100^\circ C$ 以下の温度で、不活性ガス（希ガスや窒素ガス）雰囲気下（減圧されてい

5

ることが好ましい）、または真空中で、約1～5時間焼結する。得られた焼結体を、例えば約450℃～約800℃の温度で、約1～8時間時効処理することによって、R—Fe—B系合金焼結体が得られる。なお、焼結体に含まれる炭素の量を減らし、磁気特性を向上するために、上記焼結工程の前に、必要に応じて、合金粉末の表面を覆う潤滑剤を加熱除去してもよい。加熱除去工程は、潤滑剤の種類にもよるが、例えば、約100℃から600℃の温度で、減圧雰囲気下で、約3～約6時間実行される。

10

得られた焼結体を着磁することによって、焼結磁石が完成する。着磁工程は、焼結工程後の任意の時点で実行することが可能で、モータ等の装置に組み込まれた後で実行されることもある。着磁磁界は、例えば、2MA/m以上である。

[実施例]

15

以下、本発明によるR—Fe—B系焼結磁石の製造方法について、実施例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

20

第1希土類合金の組成は、Nd+Pr+Dy:31.3質量%
(Dy1.2質量%以上2.0質量%以下、残部がNd+Pr)、
B:1.0質量%、Co:0.9質量%、Al:0.2質量%、Cu:
0.1質量%、残部:Feおよび不可避不純物である。この組成の第1希土類合金を約1350℃で溶解し、得られた合金溶湯からストリップキャスト法を用いて、急冷合金（合金フレーク）を作製した。冷却ロールの周速度を60m/minとすることによって、厚さが約0.3mmの合金フレークを得た。この合金フレークの断

面を顕微鏡で観察した結果、チル晶を実質的に含まず、実質的に柱状晶のみからなる急冷合金であることを確認した。また、平均デンドライト幅は、約4μmであった。

一方、第2希土類合金の組成は、Nd+Pr+Dy:34.5質量% (Dy1.0質量%以上2.0質量%以下、残部がNd+Pr)、B:1.0質量%、Co:0.9質量%、Al:0.2質量%、Cu:0.1質量%、残部:Feおよび不可避不純物である。この組成の第2希土類合金を約1350°Cで溶解し、得られた合金溶湯からストリップキャスト法を用いて、急冷合金（合金フレーク）を作製した。冷却ロールの周速度を90m/minとすることによって、厚さが約0.2mmの合金フレークを得た。この合金フレークの断面を顕微鏡で観察した結果、チル晶を実質的に含まず、実質的に柱状晶のみからなる急冷合金であることを確認した。また、平均デンドライト幅は、約2μmであった。

15 (実施例1)

本実施例では、上述の様にして作製された第1および第2希土類合金フレークを例えば水素化粉碎法を用いてそれぞれ別々に粗粉碎した。得られた粗粉末をロッキングミキサー（回転式混合装置）を用いて混合した。混合比率（体積基準）は、75:25とした。

20 得られた混合粗粉末をジェットミル装置を用いて、平均粒径が約3μmとなるように微粉碎した。なお、粗粉末を混合する前に所定量ずつジェットミル装置に投入し、微粉碎しながら混合するようにしても良い。この後、脂肪酸エステルを主成分とする潤滑剤を約0.3質量%添加し混合した。

得られた混合粉末をプレス成形（プレス圧力 1 t o n / c m²、
配向磁界 1.5 T）することによって、成形体（縦 18 mm × 横
55 mm × 高さ 25 mm（プレス方向））を得た。なお、配向磁界
の方向は成形方向に直角である。得られた成形体の質量は、100
5 g である。

1050 °C で 4 時間、減圧 Ar 雰囲気中で焼結し、その後、500 °C で 1 時間の時効処理を施した。その後、パルス着磁装置を用いて着磁した後、サーチコイルおよびフラックスメータを用いて、得られた焼結磁石の磁気特性を評価した。また、充填密度は、タップ
10 デンサによって評価した。ここでいう充填密度は、タップデンサによって求められたかさ密度を指す。結果を表 1 に示す。

（実施例 2）

実施例 1 と同様にして第 1 希土類合金の粗粉末および第 2 希土類
15 合金の粗粉末を作製した後、それぞれ、別々にジェットミル装置を
用いて微粉碎し、平均粒径が約 3 μm の第 1 希土類合金粉末および
第 2 希土類合金粉末を得た。これらの微粉末を 75 : 25 の比率で
ロッキングミキサーを用いて混合することによって、混合粉末を得た。
このあと、実施例 1 と同様にして、焼結磁石を作製し、磁気特性を評価した。

20 （実施例 3）

第 1 希土類急冷合金を遠心铸造法で作製した以外は、実施例 1 と
同様にして、焼結磁石を作製した。遠心铸造法で作製した第 1 希土
類急冷合金はチル晶を実質的に含まず、実質的に柱状晶のみからな

る急冷合金であることを確認した。また、平均デンドライト幅は、約 20 μm であった。

(比較例 1)

希土類合金の組成は、Nd + Pr + Dy : 32.0 質量% (Dy
5 1.0 質量% 以上 2.0 質量% 以下、残部が Nd + Pr) 、B : 1.0 質量%、Co : 0.9 質量%、Al : 0.2 質量%、Cu : 0.1 質量%、残部 : Fe および不可避不純物である。この組成の第 1 希土類合金を約 1350 °C で溶解し、得られた合金溶湯からストリップキャスト法を用いて、急冷合金（合金フレーク）を作製した。
10 冷却ロールの周速度を 100 m/min とすることによって、厚さが約 0.3 mm の合金フレークを得た。この合金フレークの断面を顕微鏡で観察した結果、チル晶を 10 体積% 含む急冷合金であることを確認した。この後、実施例 1 と同様に粗粉碎、微粉碎工程を経て、成形体を作製し、焼結磁石を作製した。

15 (比較例 2)

比較例 1 と同じ組成の希土類合金を用いて、ストリップキャスト法で急冷合金（合金フレーク）を作製した。冷却ロールの周速度を 70 m/min とすることによって、厚さが約 0.3 mm の合金フレークを得た。この合金フレークの断面を顕微鏡で観察した結果、チル晶を実質的に含まない急冷合金であることを確認した。この後、実施例 1 と同様に粗粉碎、微粉碎工程を経て、成形体を作製し、焼結磁石を作製した。

(比較例 3)

5

比較例 1 と同じ組成の希土類合金を用いて、遠心铸造法で急冷合金を作製した。この急冷合金の断面を顕微鏡で観察した結果、チル晶を実質的に含まず、実質的に柱状晶のみからなる急冷合金であることを確認した。また、平均デンドライト幅は、約 $25 \mu\text{m}$ であった。この後、実施例 1 と同様に粗粉碎、微粉碎工程を経て、成形体を作製し、焼結磁石を作製した。

[表 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
B _r (T)	1.37	1.37	1.36	1.34	1.33	1.33
H _{cJ} (kA/m)	1233.5	1233.5	1074.3	1193.7	1114.1	994.8
B _{Hmax} (kJ/m ³)	362	362	358	358	354	350
充填密度 (g/cm ³)	2.1	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0
焼結温度 (°C)	1040	1040	1060	1050	1040	1080

10

表 1 の結果からわかるように、実施例 1 から 3 の希土類合金粉末（混合粉末）は、比較例 1 から 3（未混合粉末）よりも充填密度が高く、その結果、比較的低い焼結温度で焼結しても所望の密度（ 7.5 g/cm^3 ）を得ることができ、保磁力 H_{cJ} が高い。

15

遠心铸造法を用いて作製した第 1 希土類急冷合金（平均デンドライト幅約 $20 \mu\text{m}$ ）を用いた実施例 3 は、ストリップキャスト法を用いて作製した第 1 希土類急冷合金（平均デンドライト幅約 $4 \mu\text{m}$ ）を用いた実施例 1 および 2 よりも磁気特性が劣る。このことから、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を作製することが好ましいことがわかる。

次に、平均デンドライト幅の好ましい範囲を検討するための実験を行った結果を説明する。

第1希土類合金および第2希土類合金としてそれぞれ上記実施例と同じ組成の合金を用い、ストリップキャスト法の条件を変えることによって、デンドライト幅の異なる第1希土類急冷合金および第2希土類急冷合金を作製した。それぞれの試料の平均デンドライト幅を表2に示す。第1希土類急冷合金および第2希土類急冷合金の作製以降は、実施例2と同様にして、焼結磁石を作製した。但し、焼結温度は、それぞれ表3に示した温度とした。得られた焼結磁石の磁気特性を評価した。その結果を表3に示す。

[表2]

試料No.	第1希土類急冷合金 平均デンドライト幅	第2希土類急冷合金 平均デンドライト幅
試料1	6 μm	1.5 μm
試料2	6 μm	2.5 μm
試料3	3 μm	1.5 μm
試料4	8 μm	2 μm

[表3]

	試料1	試料2	試料3	試料4
B _r (T)	1.38	1.38	1.37	1.38
H _{cJ} (kA/m)	1215.5	1215.3	1223.5	1154.0
BH _{max} (kJ/m ³)	366	366	362	366
充填密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
焼結温度 (°C)	1040	1040	1040	1050

表3に示したように、第1希土類急冷合金の平均デンドライト幅が $8\ \mu\text{m}$ の試料4は、他の試料よりも保磁力 H_{cJ} が低い。このように、保磁力の観点から、第1希土類急冷合金の平均デンドライト幅は $6\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、第1希土類急冷合金の平均デンドライト幅が大きい方が、残留磁束密度 B_r が増大し、保磁力 H_{cJ} が減少する傾向になる。

また、第2希土類急冷合金の平均デンドライト幅が $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあれば、磁気特性は実質的な差は見られない。なお、当然のことながら、第1希土類合金粉末の平均デンドライト幅が $3\ \mu\text{m}$ 未満で、第2希土類合金粉末の平均デンドライト幅が $2.5\ \mu\text{m}$ を超えると、2種類の希土類合金粉末を混合することによって得られる充填性の向上効果が得られなくなる。なお、種々実験した結果、平均デンドライト幅が $1.5\ \mu\text{m}$ 未満の希土類急冷合金を得ることは困難であり、平均デンドライト幅 $1.5\ \mu\text{m}$ が最小値ということになる。

次に、実施例2と同じ第1希土類合金粉末と第2希土類合金粉末とを用いて、混合比率（体積比率）の最適な範囲を検討した実験結果の例を説明する。表4に第1希土類合金粉末と第2希土類合金粉末との体積比率およびタップデンサで求めた充填密度（かさ密度）を示す。

[表4]

	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10
体積比率 第1:第2	95:5	80:20	70:30	60:40	50:50	30:70
充填密度 (g/cm ³)	2.1	2.2	2.2	2.1	1.9	1.8

表4の結果からわかるように、第1希土類急冷合金粉末と第2希土類合金粉末との体積比率は、95:5～60:40の範囲内にあることが好ましく、特に、80:20～70:30の範囲内にあることが好ましい。このような配合比率によって充填性が改善される理由は必ずしも明らかではないが、第1希土類合金粉末によって形成される間隙を第2希土類合金粉末が埋めるのに適した体積比率であると考えられる。
5

産業上の利用可能性

10 本発明によると、チル晶を実質的に含まず、且つ、従来よりも充填性が優れた希土類急冷合金の粉末を製造する方法およびそのような粉末を用いた希土類焼結磁石の製造方法が提供される。

請求の範囲

1. $R_2T_{14}A$ (R は、 Y を含む希土類元素、 T は、 $F\acute{e}$ 、または $F\acute{e}$ と $F\acute{e}$ 以外の遷移金属元素の少なくとも1種との混合物、 A はボロンまたはボロンと炭素との混合物) で表される組成の主相を有する希土類焼結磁石の製造に用いられる希土類合金粉末の製造方法であって、

第1の組成を有する第1希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金であって、平均デンドライト幅が第1の範囲内にある柱状組織を有する第1希土類急冷合金を用意する工程と、

第2の組成を有する第2希土類合金の溶湯から急冷法によって作製された急冷合金であって、平均デンドライト幅が前記第1希土類急冷合金よりも小さく、且つ第2の範囲内にある柱状組織を有する第2希土類急冷合金を用意する工程と、

15 前記第1希土類急冷合金を粉碎することによって第1希土類合金粉末を作製する工程と、

前記第2希土類急冷合金を粉碎することによって第2希土類合金粉末を作製する工程と、

前記第1希土類合金粉末と前記第2希土類合金粉末とを含む、粉末混合物を作製する工程と、

20 を包含する、希土類合金粉末の製造方法。

2. 前記第1の範囲は前記第1希土類合金粉末の平均粒径以上であり、前記第2の範囲は前記第2希土類合金粉末の平均粒径未満である、請求項1に記載の希土類合金粉末の製造方法。

5 3. 前記第1の範囲は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載の希土類合金粉末の製造方法。

4. 前記第2の範囲は1. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上2. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1から3のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

10

5. 前記第1希土類急冷合金を粗粉碎することによって第1希土類合金粗粉末を得る工程と、前記第2希土類急冷合金を粗粉碎することによって第2希土類合金粗粉末を得る工程と、前記第1および第2希土類急冷合金粗粉末を混合し混合粗粉末を得る工程と、前記混合粉末を微粉碎することによって、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある前記粉末混合物を得る工程とを包含する、
15 請求項1から4のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

15

6. 前記第1希土類急冷合金から平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある第1希土類粉末を作製する工程と、前記第2希土類急冷合金から平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある第2希土類粉末を作製する工程と、前記第1希土類粉末と前記第2希土類粉末とを混合することによって前記粉末混合物を得る工
20

程とを包含する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

7. 前記混合粉末に含まれる前記第 1 希土類急冷合金と前記第 5 希土類合金粉末との体積比率は、95 : 5 ~ 60 : 40 の範囲内にある、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

8. 前記第 2 希土類急冷合金はストリップキャスト法によって 10 作製される、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

9. 前記第 1 希土類急冷合金はストリップキャスト法によって 15 作製される、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

10. 前記第 1 希土類急冷合金は遠心鋳造法によって作製され る、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

20 11. 前記第 1 希土類急冷合金は、30 質量 % 以上 32 質量 % 以下の R を含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

12. 前記第2希土類急冷合金は、33.5質量%以上35質量%以下のRを含む、請求項1から11のいずれかに記載の希土類合金粉末の製造方法。

5 13. $R_2T_{14}A$ (Rは、Yを含む希土類元素、Tは、Fe、またはFeとFe以外の遷移金属元素の少なくとも1種との混合物、Aはボロンまたはボロンと炭素との混合物)で表される組成の主相を有する希土類焼結磁石の製造方法であって、

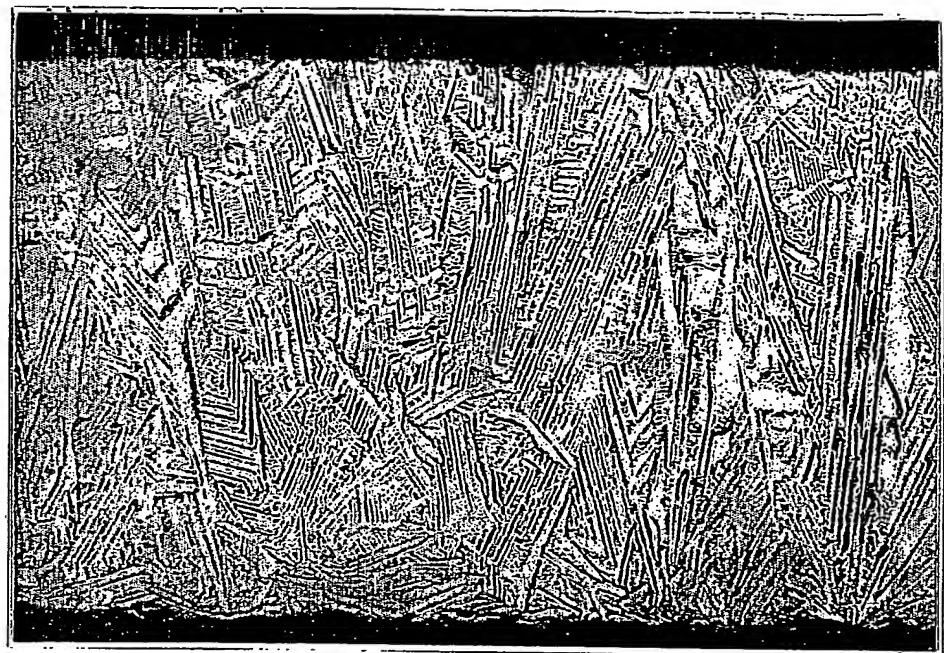
請求項1から12のいずれかに記載の製造方法によって製造された希土類合金粉末を用意する工程と、

前記希土類合金粉末を含む粉末材料をプレス成形することによって成形体を得る工程と、

前記成形体を焼結する工程と、

を包含する希土類焼結磁石の製造方法。

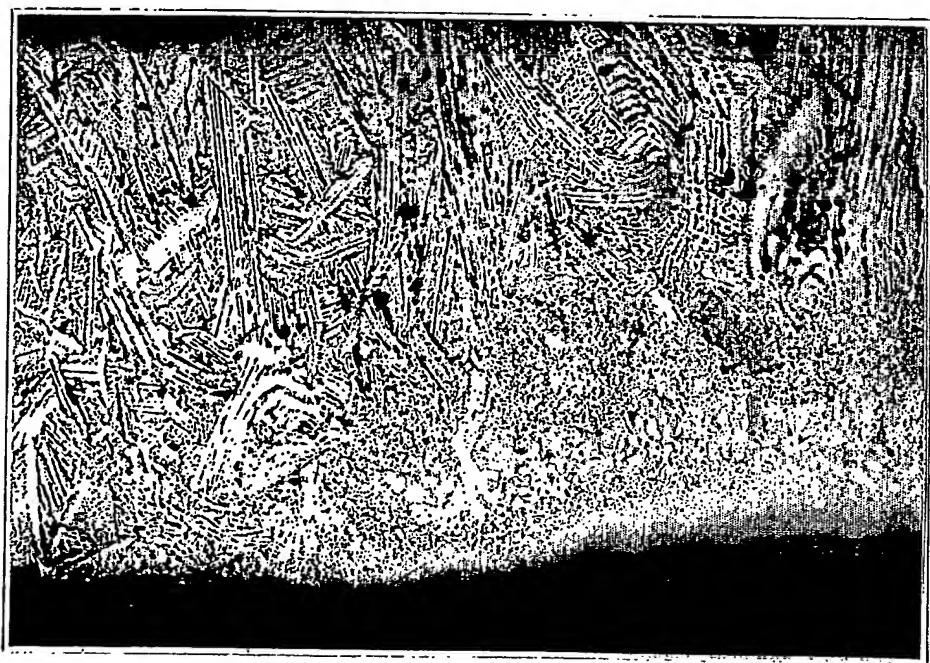
図 1



←ロール接触面

 $50\mu\text{m}$

図 2



←柱状晶

←チル晶

←ロール接触面

 $50\mu\text{m}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B22F9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B22F9/00-9/30Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-219943 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 07-197182 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), (Family: none)	1-13
A	JP 63-317643 A (Nippon Steel Corp.), 26 December, 1988 (26.12.88), & EP 310416 A2	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2004 (30.07.04)Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-182802 A (Pioneer Electronic Corp.), 25 October, 1983 (25.10.83), (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/005731

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B22F9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B22F9/00-9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-219943 A (信越化学工業株式会社) 2000. 08. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 07-197182 A (住友特殊金属株式会社) 1995. 08. 01 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 63-317643 A (新日本製鐵株式会社) 1988. 12. 26 & EP 310416 A2	1-13
A	JP 58-182802 A (バイオニア株式会社) 1983. 10. 25 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献。(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4K 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.